

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042893

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2000-230492

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.2000

(72)Inventor : KAMIMURA RYUZO
TAKEGAWA TOSHIHIRO
MUNAKATA FUMIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte lithium ion secondary battery of higher capacity than a battery using a conventional lithium-manganese compound oxide of spinel structure and excellent in cyclic durability at a high temperature compared with the one using the lithium-manganese compound oxide of layer structure.

SOLUTION: In this lithium ion secondary battery wherein the total capacity balance ratio of a negative electrode material to the total capacity of a positive electrode material is in a range of 1-1.5, the negative electrode material has totally irreversible capacity equivalent to 0.1-45% of the total capacity of the positive electrode material, and the positive electrode material has layered crystalline structure expressed by a general formula LiMO_2 , wherein M is a manganese compound oxide containing lithium, which is a metal mainly composed of Mn, with a part of Li in the general formula lacking from a proportional composition and a part of Mn being substituted by another metal element.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-42893

(P2002-42893A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願2000-230492(P2000-230492)

(22)出願日 平成12年7月31日(2000.7.31)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 上 村 隆 三

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72)発明者 竹 川 寿 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(74)代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 従来のスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用いた電池よりも高容量で、層状構造リチウムマンガン複合酸化物を用いたものよりも高温でのサイクル耐久性に優れた非水電解質リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 正極材全容量に対する負極材全容量バランス比が1~1.5の範囲のリチウムイオン二次電池において、正極材全容量の0.1~45%に相当する全不可逆容量を有する負極材料を用いると共に、一般式LiMO₂で表される層状型結晶構造を有し、MがMnを主成分とする金属であるLi含有マンガン複合酸化物であって、前記一般式におけるLiの一部が定比組成から欠損し、しかもMnの一部が他の金属元素で置換された正極材料を使用する。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 負極材料の全不可逆容量が正極材全容量の45%以下に相当することを特徴とする非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項2〕 正極材全容量の45%以下に相当する容量をカーボン負極材の単位重量当たりの不可逆容量で除した重量の負極材が用いてあることを特徴とする請求項1記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項3〕 炭素含有率(%)に対して、単位重量当たりの不可逆容量が次式で表される範囲のカーボン材料が負極材として用いてあることを特徴とする請求項1記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

不可逆容量 $=10.1 \times$ 炭素含有量(%) $+ (1006 \sim 1066)$

〔請求項4〕 正極材料が一般式 $LiMO_2$ で表される層状型結晶構造を有し、MがMnを主成分とする金属であるLi含有マンガン複合酸化物であって、前記一般式 $LiMO_2$ におけるLiの一部が定比組成から欠損し、

かつ主成分のMnの一部が他の金属元素で置換されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項5〕 前記Li含有マンガン複合酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}M_zO_2$ で表され、Liの欠損量xが0

$< x < 1$ の範囲の有理数であり、金属元素MによるMnサイトの置換量yが $0 < y < 1$ の範囲の有理数となるようにLi欠損量およびMnサイトの規則的な元素置換量を制御してなる結晶構造を有していることを特徴とする請求項4記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項6〕 前記Li含有マンガン複合酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}M_zO_2$ で表され、Liの欠損量xをa

$/b$ で表したとき、aおよびbがそれぞれ1~30の範囲の自然数であると共に $a < b$ であり、金属元素MによるMnサイトの置換量yを c/d で表したとき、cおよびdがそれぞれ1~30の範囲の自然数であると共に $c < d$ となるようにLi欠損量およびMnサイトの規則的な元素置換量を制御してなる結晶構造を有していることを特徴とする請求項4記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項7〕 xおよびyの組成変動幅がそれぞれ±5%以内であることを特徴とする請求項6記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項8〕 前記Li含有マンガン複合酸化物が一般式 $Li_{1-x}Mn_{1-y}M_zO_2$ で表され、Liの欠損量x

を a/b で表したとき、aおよびbがそれぞれ1~30の範囲の自然数であると共に $a < b$ であり、かつxの組成変動幅が±5%以内であって、金属元素MによるMnサイトの置換量yを c/d で表したとき、cおよびdがそれぞれ1~30の範囲の自然数であると共に $c < d$ であり、かつyの組成変動幅が±5%以内であって、さらに酸素欠陥量δが $\delta \leq 0.2$ となるようにLi欠損量お

よびMnサイトの規則的な元素置換量を制御してなる結晶構造を有していることを特徴とする請求項4記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項9〕 置換金属元素Mが、Mnを除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項8記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項10〕 欠損量xおよび置換量yがそれぞれ $0.03 < x \leq 0.5$ 、 $0.03 < y \leq 0.5$ の範囲であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項11〕 置換金属元素Mが、Co、Ni、Fe、Al、Ga、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ceのうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項10記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項12〕 置換金属元素Mが、少なくともCrを含有することを特徴とする請求項10記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項13〕 負極に複合酸化物、窒化物または炭素材料が用いてあることを特徴とする請求項11記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項14〕 欠損量xが $0.1 < x < 0.33$ の範囲であると共に、負極に複合酸化物、窒化物または炭素材料が用いてあることを特徴とする請求項12記載の非水電解質リチウムイオン二次電池。

〔請求項15〕 前記正極材容量に対する前記負極材全容量バランス比が1~1.5の範囲にあることを特徴とする請求項10記載のリチウムイオン二次電池。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕本発明は、非水電解質リチウムイオン二次電池に係わり、特に高温でのサイクル耐久性の改良が可能な正極材料および負極材料に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕近年、環境問題への関心が高まる中で、ゼロエミッションである電気自動車の開発が強く望まれている。このような電気自動車の電源として、種々の二次電池の中でも、リチウムイオン二次電池は、充放電電圧が高く、充放電容量が大きいことから電気自動車用二次電池として期待されている。

〔0003〕リチウムイオン二次電池用正極活物質としては、従来 $LiCoO_2$ が用いられていたが、使用環境下での安定性、価格、埋蔵量などの面から、電気自動車用二次電池用の正極活物質として、現在では、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)を適用することが検討されている(例えば、特開平11-171550号公報、特開平11-73962号公報など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、二次電池用の正極活物質として、 LiMn_2O_4 は高温での耐久性が十分ではなく、電解質中に正極材料が溶出し負極の性能劣化を引き起こすということが問題となっており、これを解決する手段として、Mnの一部を遷移金属元素や典型金属元素で置換する手法が試みられている。しかし、特開平11-71115号公報に記載されているように、高温でのサイクル耐久性を改善する目的でMnの一部を種々の元素で置換した場合、置換によって結晶構造中に歪みが導入され、室温でのサイクル耐久性が悪くなるという問題がある。さらに、サイクル耐久性の改善を狙い、結晶構造の安定化を図るために大量の元素置換を行った場合には、活物質容量の低下を招いてしまう。

【0005】一方、容量の面で LiCoO_2 系（活物質容量： 140mAh/g ）は、スピネル構造リチウムマンガンを置換化合物系（ LiMn_2O_4 ：活物質容量： 100mAh/g ）よりも高容量であるが、上述したように使用環境下での安定性などが十分ではない。そこで、結晶構造中のLi含有量がスピネル構造リチウムマンガンを置換化合物系（ LiMn_2O_4 ）よりも多く、 LiCoO_2 系（活物質容量： 140mAh/g ）よりも使用環境下での安定性に優れた高容量リチウム置換化合物正極活物質の開発が望まれている。

【0006】このような高容量型のリチウム二次電池用正極活物質においては、結晶構造に基づく化学式中のリチウム含有量によって決まることが知られている。そこで、高容量Mn含有リチウム置換化合物正極活物質を見出すために、結晶科学的な考察に基づき、新規正極活物質の探索が試みられてきた（特許番号第2870741号）。

【0007】そして近年、 LiMnO_2 系層状化合物を用いることによって、従来のスピネル構造リチウムマンガンを置換化合物系に比べ2倍以上の正極活物質容量（約 270mAh/g ）が得られることが見出された（A. Robert and P. G. Bruce: Nature, vol. 381 (1996) p499）。しかし、この場合、例えば 55°C で十分な充放電特性が得られるものの、室温においては活物質容量が1/3程度に低下してしまうという問題がある。また、十分な充放電特性を確保するために室温以上で充放電を繰り返すと、徐々に容量が低下し、十分なサイクル耐久性が確保されない。さらに、負極材料としてグラファイトやハードカーボンが主に用いられているが、とくにハードカーボンにおいては、不可逆容量の低減改良が一般的に行われており、不可逆容量を利用する検討については行われていなかった。

【0008】

【発明の目的】本発明は、従来のリチウムイオン二次電池における上記課題に着目してなされたものであって、

従来のスピネル構造リチウムマンガンを置換化合物を用いた電池よりも高容量であり、しかも層状構造リチウムマンガンを置換化合物を用いたものよりも高温でのサイクル耐久性に優れた非水電解質リチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】通常の NaCl 型MO結晶（ここで、M：金属元素、O：酸素）において、例えば NiO のような酸化物では、結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向にNi層と酸素層が交互に並んだ結晶構造を有している。また、従来の層状構造 LiMO_2 置換化合物（Mは、Ni, Co, Mn）では、層状構造リチウムマンガンを置換化合物を例にとれば、酸素層-Mn層-酸素層-Li層-酸素層-Mn層-酸素層と、酸素面と金属面が交互に繰り返しながら、さらに金属元素の存在する面（層）が規則的に交互に並んだ結晶構造を有している。

【0010】このように、 NaCl 型MO結晶と層状構造 LiMO_2 置換化合物は、非常に類似した構造であると考えられる。この規則的な構造に着目して、層状構造 LiMO_2 置換化合物がMO結晶ブロックの繰り返しと考えると、層状構造 LiMO_2 置換化合物は、MOブロック[MO]とLiOブロック[LiO]が交互に繰り返された[LiO][MO]ブロックの繰り返しにより構成されたものであると考えられる。そこで従来知られているナトリウムマンガンを置換化合物 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ の結晶構造について、このブロック構造を適用して考えると、 $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$ は、 $[\text{Na}_{2/3}\text{O}][\text{MnO}]$ と記述することができる。これは、 $[\text{NaO}][\text{MO}]$ ブロックにおける $[\text{NaO}]$ ブロック中のNa占有率を規則的に欠損させることにより、新規な層状ナトリウムマンガンを置換化合物を創出させることが可能であることを示唆するものである。この考察を[LiO][MO]ブロックに適用すれば、[LiO]ブロック中のLi占有率を規則的に欠損させることにより、新規な層状リチウムマンガンを置換化合物を創出させることが可能であるという考えに至った。なお、元素結晶化学的にLiサイトとMnサイトの違いは小さく、[MO]ブロックにおいても同様にこの考察が適用できるものである。

【0011】しかし、このような層状構造化合物をリチウム二次電池の正極材料として適用するためには、例えばマンガンを置換化合物を考えた場合、サイクリックな充放電をさせる際に重要な価数変化を生じるMnの量は結晶構造中できる限り多いことが望ましい。そのため単純に

[MO]ブロック中のMを欠損させる訳にはいかない。一方、特許第2870741号にあるように、化学式 $\text{LiMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （Mは置換元素、yは0~0.2

5の有理数）で表される正極活物質を用いると、従来のスピネル型に比べ容量の向上、耐久性の向上は図られるが、とくに室温以下の低温領域で十分な作動特性は確保されない。すなわちMnサイトの置換のみでは結晶中

の歪みや化学結合の安定化が十分に図られないため、とくに低温域での作動を十分に確保することができない。発明者は、上記の陽イオンを欠損させる効果について検討した結果、欠損と同時に規則的な元素置換量を選ぶことにより、結晶中の歪みや化学結合の安定化が行われ、充放電時のサイクル安定性の向上と耐久安定性、電解液との反応の抑制などに優れたマンガン層状複合酸化物正極活物質が得られるという材料設計指針に到達した。

【0012】上記の設計指針に基づき、このブロック構造を適用してマンガン層状複合酸化物正極活物質を考えると、 NaCl 型 Li 欠損層状複合酸化物 $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ は、 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}][\text{MnO}]$ と記述することができる。

このとき欠損量 x を規則的に欠損させることにより結晶構造が安定化し、サイクル耐久性の向上が図られる。例えば、 x は、 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ 、 $1/4$ 、 $1/5$ 、 $2/5$ 、 $1/6$ 、 \dots 、 $1/8$ 、 \dots などの値をとり得る。さらに、高温での耐久安定性を保持させるさせるために、 Mn サイトを他の金属元素で規則的に置換した $[\text{Li}_{1-x}\text{O}][\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ というブロック構造が可能であり、例えば、 $x=1/3$ 、 $y=1/2$ のとき、 $[\text{Li}_{2/3}\text{O}][\text{Mn}_{1/2}\text{M}_{1/2}\text{O}]$ というブロック構造が可能であり、 $\text{M}=\text{Ni}$ のときの可能な化合物として、 $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ が得られる。

【0013】このような高容量層状 LiMnO_2 系正極活物質の問題点を解決するために鋭意研究検討した結果、一般式 $\text{LiMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ で表され、 Li の欠損量 x が有理数であり、特に a/b 比 ($x=a/b$) で表され、 a および b が各々1から30の自然数から選ばれた数であり $a < b$ の関係を満たし、 x の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、且つ $0.03 < x \leq 0.5$ であり、また、 Mn サイトの金属元素 M の置換量 y が有理数であり、特に c/d 比 ($y=c/d$) で表され、 c および d が各々1から30の自然数から選ばれた数であり $c < d$ の関係を満たし、 y の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、且つ $0.03 < y \leq 0.5$ であり、さらに加えて、酸素欠陥量 δ が $\delta \leq 0.2$ であり、特に置換金属元素 M が、 Mn を除く遷移金属元素、典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも1種以上からなるように Li 欠損量と Mn サイトの元素置換量を制御した Li 欠損マンガン層状複合酸化物を設計することにより、サイクル安定性に優れた、従来の層状構造リチウムマンガン複合酸化物よりもサイクル安定性に優れた、高容量な新規マンガン含有リチウム複合酸化物正極活物質が得られることを見出した。

【0014】また、リチウムイオン二次電池の負極として用いられるカーボン材料について不可逆容量の分析および解析を行った結果、図1に示すように、カーボン材料の不可逆容量は、材料中に含まれる炭素含有率（純度）と相関があり、材料中の炭素含有率が低いほど不可逆容量が多くなることが判明した。この不可逆容量を有する負極材料を上記 Li 欠損マンガン層状複合酸化物と

組み合わせ、充放電を実施することにより、より高温でのサイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】本発明は、このような知見に基づくものであって、本発明の請求項1に係わる非水電解質リチウムイオン二次電池は、負極材料の全不可逆容量が正極材全容量の45%以下に相当する構成としたことを特徴としており、リチウムイオン二次電池におけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0016】本発明に係わるリチウムイオン二次電池実施の一形態として、請求項2に係わるリチウムイオン二次電池においては、正極材全容量の45%以下に相当する容量をカーボン負極材の単位重量当たりの不可逆容量で除した重量の負極材が用いてある構成とし、同じく実施形態として、請求項3に係わるリチウムイオン二次電池においては、炭素含有率（%）に対して、単位重量当たりの不可逆容量が、数式：不可逆容量 $= -10 \cdot 1 \times$ 炭素含有率（%） $+ (1006 \sim 1066)$ で表される範囲のカーボン材料が負極材として用いてある構成としたことを特徴としている。

【0017】本発明の請求項4に係わる非水電解質リチウムイオン二次電池においては、正極材料が一般式 LiMO_2 で表される層状型結晶構造を有し、 M が Mn を主成分とする金属である Li 含有マンガン複合酸化物であって、前記一般式 LiMO_2 における Li の一部が定比組成から欠損し、かつ主成分の Mn の一部が他の金属元素で置換されている構成とし、請求項5に係わるリチウムイオン二次電池においては、前記 Li 含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で表され、 Li

の欠損量 x が $0 < x < 1$ の範囲の有理数であり、金属元素 M による Mn サイトの置換量 y が $0 < y < 1$ の範囲の有理数となるように Li 欠損量および Mn サイトの規則的な元素置換量を制御してなる結晶構造を有している構成とし、請求項6に係わるリチウムイオン二次電池においては、前記 Li 含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で表され、 Li の欠損量 x を a/b

で表したとき、 a および b がそれぞれ1～30の範囲の自然数であると共に $a < b$ であり、金属元素 M による Mn サイトの置換量 y を c/d で表したとき、 c および d がそれぞれ1～30の範囲の自然数であると共に $c < d$ となるように Li 欠損量および Mn サイトの規則的な元素置換量を制御してなる結晶構造を有している構成とし、請求項7に係わるリチウムイオン二次電池は、前記請求項6に係わる二次電池において、 x および y の組成変動幅がそれぞれ $\pm 5\%$ 以内である構成とし、請求項8に係わるリチウムイオン二次電池においては、前記 Li 含有マンガン複合酸化物が一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ で表され、 Li の欠損量 x を a/b で表したとき、 a および b がそれぞれ1～30の範囲の自然数であると

共に $a < b$ であり、かつ x の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であって、金属元素 M による Mn サイトの置換量 y を c/d で表したとき、 c および d がそれぞれ $1 \sim 30$ の範囲の自然数であると共に $c < d$ であり、かつ y の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であって、さらに酸素欠陥量 δ が $\delta \leq 0.2$ となるように Li 欠損量および Mn サイトの規則的な元素置換量を制御してなる結晶構造を有している構成とし、請求項 9 に係わるリチウムイオン二次電池は、前記請求項 8 に係わる二次電池において、置換金属元素 M が、 Mn を除く遷移金属元素および典型金属元素のうちから選ばれた少なくとも 1 種である構成、請求項 10 に係わるリチウムイオン二次電池においては、欠損量 x および置換量 y がそれぞれ $0.03 < x \leq 0.5$ 、 $0.03 < y \leq 0.5$ の範囲である構成、請求項 11 に係わるリチウムイオン二次電池においては、置換金属元素 M が、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Al 、 Ga 、 In 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 Zr 、 Ce のうちから選ばれた少なくとも 1 種である構成、請求項 12 に係わるリチウムイオン二次電池においては、置換金属元素 M が、少なくとも Cr を含有する構成、請求項 13 に係わるリチウムイオン二次電池においては、負極に複合酸化物、窒化物または炭素材料が用いてある構成とし、さらに請求項 14 に係わるリチウムイオン二次電池においては、欠損量 x が $0.1 < x < 0.33$ の範囲であると共に、負極に複合酸化物、窒化物または炭素材料が用いてある構成とし、請求項 15 に係わるリチウムイオン二次電池においては、前記正極材容量に対する前記負極材全容量バランス比が $1 \sim 1.5$ の範囲にある構成とし、リチウムイオン電池におけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としたことを特徴としている。

【0018】

【発明の作用】本発明に係わる非水電解質リチウムイオン二次電池においては、負極材料の全不可逆容量が正極材全容量の 4.5% 以下に相当している。すなわち、 $LiMO_2$ (M は Mn を主成分とする金属) で表される層状型結晶構造を有する正極材料で、一般式 $LiMO_2$ における Li の一部が定比組成から欠損した正極材料と、正極材料全容量に対し 4.5% 以下に相当する全不可逆容量を有している負極材料を用いた電池構成にすることにより、あらかじめ正極材料中の Li が欠損した安定構造となっているため、第 1 回目の充電時に正極材料中の Li 欠損が 4.5% 以下主生しても、安定構造を保っているため、当該二次電池のサイクル安定性が優れたものとなる。なお、 4.5% 以下としたのは、正極材料から Li を欠損させる量を最大 4.5% とし、正極材の容量が欠損前の少なくとも 55% となるようにして電池としての容量を確保するためである。

【0019】本発明に係わる非水電解質リチウムイオン二次電池において、リチウム欠損量が少なく、リチウム含有複合酸化物の定比組成から欠損するリチウム量が

少なくなって Li の充放電中に劣化しやすくなる傾向があるので好ましくなく、リチウム欠損量が多すぎると定比組成から欠損するリチウム量が多くなって十分な容量が確保できなくなる傾向となることから、リチウム欠損量 x を $0 < x < 1$ の範囲の有理数 (より好ましくは $0.03 < x \leq 0.5$ 、 $0.1 < x < 0.33$) とすることが望ましい。また、 Mn サイトの金属元素 M による置換量 y について、 $0 < y < 1$ の範囲の有理数 (より好ましくは $0.03 < y \leq 0.5$) としているが、金属元素 M による置換量が少なく Li の放電中に劣化しやすくなる傾向があり、逆に置換量が多くなると十分な容量が確保できなくなる傾向があることによる。

【0020】さらに、リチウム欠損量 x を a/b で表したとき、 a および b がそれぞれ $1 \sim 30$ の範囲の自然数であって、かつ $a < b$ の関係を満たすものとしているが、 a および b が 1 よりも小さくなる、あるいは 30 よりも大きくなると、 Li 欠損の効果が十分に発揮されなくなると十分なサイクル耐久性が確保されない傾向があり、また、 $a < b$ の関係が満たされない場合にもサイクル耐久性が十分に確保されなくなる傾向があるので好ましくない。

【0021】さらにまた、 Mn サイトの金属元素 M による置換量 y を c/d で表したとき、 c および d がそれぞれ $1 \sim 30$ の範囲の自然数であって、かつ $c < d$ の関係を満たすものとしているが、 c および d が 1 よりも小さくなると、あるいは 30 よりも大きくなると、 M 金属による置換の効果が十分に発揮されず、サイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくなく、 $c < d$ の関係が満たされないと十分なサイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくない。

【0022】さらに、リチウム欠損量 x および Mn サイトの金属元素 M による置換量 y の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であるようにしているが、これらの変動幅が $\pm 5\%$ を超えて大きくなった場合にも、十分なサイクル耐久性が確保されなくなる傾向となるので好ましくない。

【0023】そして、酸素欠陥量 δ が $\delta \leq 0.2$ となるようにしているが、これは酸素欠陥量 δ が 0.2 よりも大きくなると、結晶構造が不安定となって、劣化しやすい傾向があることによる。

【0024】さらにまた、正極材全容量 A に対する負極材全容量 B の容量バランス比 B/A が $1 \sim 1.5$ の範囲となるようにしているが、この容量バランス比 B/A が 1 に満たない場合には負極材料上のリチウムイオン保持サイトが不足し、充電時にデンドライトが発生して正極と負極との短絡現象が起こる傾向があり、容量バランス比 B/A が 1.5 を超えると充放電に寄与しない負極サイトが増え、無駄な材料を使用することになって好ましくない。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に係わる非水電解質リチウ

ムイオン二次電池において、正極材料として用いるLi欠損マンガン層状複合酸化物を製造するに際しては、マンガン化合物としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、三酸化二マンガン、 γ - MnOOH 、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガンなどを用いることができる。また、用いるマンガン化合物粉末の平均粒径は、0.1~100 μm が適当であり、20 μm 以下が好ましい。これは、マンガン化合物の平均粒径が大きい場合、マンガン化合物とリチウム化合物の反応が著しく遅くなり、均一な生成物を得ることが困難になるためである。

【0026】リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム、酢酸リチウムなどを用いることができる。好ましくは炭酸リチウムおよび水酸化リチウムであり、その平均粒径は30 μm 以下であることが望ましい。

【0027】遷移金属化合物としては、遷移金属の硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物などを用いることができる。

【0028】これらの混合方法としては、マンガン化合物、リチウム化合物および遷移金属化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、マンガン化合物と遷移金属化合物から合成したマンガン-遷移金属複合酸化物とリチウム化合物を乾式混合あるいは湿式混合する方法、 LiMnO_2 と遷移金属化合物を乾式混合あるいは湿式混合

する方法、リチウム化合物、マンガン化合物および遷移金属化合物の溶液からクエン酸や重炭酸アンモニウムなどを用いて、共沈法により得る方法などが挙げられる。好ましくはマンガン化合物および遷移金属化合物を予めイオン交換水に完全に溶解した混合水溶液を水酸化リチウムの水溶液中に滴下することによって共沈生成物を得た後、この共沈生成物と、目的組成比に対して不足している量のリチウム化合物とを乾式混合あるいは湿式混合により混合する方法が均質な生成物を得るためにもっとも適している。また、この方法で得られる共沈生成物は、焼成を行いマンガン-遷移金属複合酸化物としたのち、目的組成に対して不足している量のリチウム化合物と混合して用いても良い。

【0029】焼成は、低酸素濃度雰囲気で行う必要があり、好ましくは窒素あるいはアルゴン、二酸化炭素などの酸素を含まないガス雰囲気中で焼成することが好ましい。また、その際の酸素分圧は1000ppm以下であり、好ましくは100ppm以下である。

【0030】焼成温度については、1100℃以下であり、好ましくは950℃以下である。1100℃を超える温度下では、生成物が分解しやすくなる。また、焼成時間は1~48時間であり、好ましくは5~24時間である。焼成方法は一段焼成あるいは必要に応じて焼成温度を変えた多段焼成を行うこともできる。

【0031】リチウム化合物とマンガン化合物の混合物

に、含炭素化合物、好ましくはカーボンブラックやアセチレンブラックなどの炭素粉末、クエン酸などの有機物を添加することにより、効率的に焼成雰囲気中の酸素分圧を下げることができる。その添加量は0.05~10%であり、好ましくは0.1~2%である。添加量が少ない場合にはその効果が低く、逆に添加量が多い場合には副生成物が生成しやすく、添加した含炭素化合物の残存によって目的物の純度が低下するためである。

【0032】本発明において、リチウムマンガン複合酸化物よりなる正極と組み合わせて用いられる負極としては、通常の非水電解質二次電池に用いられるカーボン材料がいずれも使用可能で、例えばコークス、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素などを用いることができる。カーボン材料の不可逆容量設定は前述したように、基本的には材料中の炭素含有量によって設定できる。また、カーボン材料等の不可逆容量特性から、目的とする合計不可逆容量となるように、各カーボン材料を混合して使用することも可能である。さらに目的とする不可逆容量をカーボン材の重量調整で得ることもできる。電解液としては、リチウム塩を電解質とし、非水溶媒に溶解したものを使用することができ、具体的には LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ など、従来公知のものが用い

れる。

【0033】有機溶媒としては、特に限定されないが、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類などが挙げられ、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、 γ -ブチロラクトンなどの溶媒を単独もしくは2種類以上を混合して用いることができる。これらの溶媒に溶解される電解質の濃度は0.5~2.0モル/リットルとすることができる。

【0034】上記の他に、上記電解質を高分子マトリックスに均一分散させた固体または粘稠体、あるいはこれらに非水溶媒を含ませたものも用いることができる。高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリふっ化ビニリデンなどを用いることができる。

【0035】また、正極と負極との短絡防止のためにセパレータを設けることができる。セパレータの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースなどの材料からなる多孔性シート、不織布などが用いられる。

【0036】

【発明の効果】本発明に係わる非水電解質リチウムイオン二次電池は、上記構成、すなわちリチウムイオン二次電池において、負極材料の全不可逆容量を正極材全容量の45%以下に相当するようにしたものとし、望ましくは、正極材全容量の45%以下に相当する容量をカーボ

ン負極材の単位重量当たりの不可逆容量で除した重量の負極材を用いたものとし、炭素含有率(%)に対して、単位重量当たりの不可逆容量が数式：不可逆容量＝ $10.1 \times \text{炭素含有率}(\%) + (1006 \sim 1066)$ で表される範囲のカーボン材料を負極材として用いたものとし、また、望ましくは、正極材容量に対する負極材全容量バランス比を1～1.5の範囲のものとし、さらに望ましくは、一般式 LiMO_2 で表される層状型結晶構造を有し、MがMnを主成分とする金属であるLi含有マンガン複合酸化物であって、前記一般式におけるLiの一部が定比組成から欠損し、かつMnの一部が他の金属元素で置換されている正極材料を用い、より具体的には、例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ で表され、xお

よびyが0.03より大きく0.5以下の有理数であり、置換MがCo、Ni、Fe、Al、Ga、In、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ceから選択される1種以上、あるいは少なくともCrを含む元素であるリチウム欠損マンガン層状複合酸化物からなる正極材料を用いたものであるから、結晶中の歪みの安定化や化学結合の安定化が達成され、充放電時のサイクル安定性、耐久安定性が向上し、優れたサイクル耐久性を得ることができ、EVやHEV用電池としてコンパクトで長寿命のリチウムイオン二次電池を得ることができるという極めて優れた効果がもたらされる。

【0037】
【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。なお、実施例1ないし9における正極材料については下記に示す共沈法により作成し、実施例10ないし17に係わる正極材料については固相混合法に従って作成した。また、これら実施例および比較例で得られた正極材料は、下記に示す要領で作成した密閉型非水溶媒電池セルとして評価した。

【0038】【共沈法による合成】硝酸マンガンと表1に示すような各種遷移金属Mの化合物を用いて、Mnと遷移金属Mのモル比が所定のモル比となる混合水溶液を準備し、10%水酸化リチウム水溶液を攪拌しながらpHを9以上に保持しつつ、上記混合水溶液を30分以上かけて滴下を行い茶色スラリーを得た。このスラリーを濾過したのち、さらにイオン交換水を用いて洗浄を行った。得られた茶色の固形物を乾燥したのち、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎した。この生成物に対して、 $(\text{Mn}+\text{M})$ とLiの化学量論比が1:1となるように水酸化リチウム-水和物を加え、乳鉢で混合を行ったのち、アルゴン気流中900℃にて24時間焼成を行い、各正極材料を得た。得られたリチウムマンガン遷移金属複合酸化物の化学組成は、表1の各実施例の欄に示すとおりである。

【0039】【固相混合法による合成】水酸化リチウム-水和物粉末および三酸化ニマンガン粉末、さらに表1に示す各種の遷移金属Mの化合物を所定のモル比で加え、これを乳鉢中で混合した後、この混合物をそれぞれアルゴン雰囲気下において900℃にて24時間加熱処理した。冷却後、焼成物を乳鉢で粉碎し、リチウム、マンガンのおよび遷移金属Mが、表1に示すようなモル比となった各正極材料を得た。

【0040】【電池の作成】上記によって得られた正極活物質と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのPTFE粉末とを質量比で80:16:4の割合で混合し、この混合物を $2\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧して直径12mmの円板状に成形した。得られた成形物を150℃にて16時間加熱処理することにより正極とした。

【0041】負極については、各カーボン材料に、バインダーとして興亜化学工業製KFポリマーを質量比で10%になるように添加し、Nメチル-2-ピロリドンで粘度調整し、ホモジナイザーで回転数3000rpm×30分間分散を行った。これを真空脱気後、ドクターブレードで膜厚が $100\mu\text{m}$ となるように銅箔上にコーティングし、150℃にて10分間乾燥を行った。これを15mmφに打ち抜き、負極電極として使用した。

【0042】また、三菱瓦斯化学製ハードカーボンを用いて前述のように負極用電極を作製し、リチウム金属板を対極として0.5mAで40時間充放電を行い、アルゴンガス雰囲気下で分解し、全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を作製した。

【0043】電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で2:1とした混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。セパレータとしてはポリプロピレンフィルムを用いた。

【0044】正極の集電体としてはSUS薄板を用い、正極体および負極体は、それぞれリードを取り出したうえで間にセパレータを介した状態で対向させて素子となし、この素子をばねで押さえながら2枚のPTFE板で挟んだ。さらに素子の側面もPTFE板で覆って密閉させ、密閉型非水溶媒電池セルとした。また、セルの作成はアルゴン雰囲気下で行った。

【0045】【評価】上記のように作成した密閉型非水溶媒電池セルを用い、60℃の雰囲気温度において、電圧4.3Vから2.0Vまで0.5mA/cm²の定電流で充放電を繰り返し行い、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、耐久性を評価した。その結果を表1に併せて示す。

【0046】各実施例における正極および負極材料の成分等について具体的に説明する。

【0047】実施例1
実施例1に係わる $\text{Li}_{0.87}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、 $[\text{Li}_{1/2}\text{O}] [\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ において、 $x=1/3$ 、 $y=1/2$ であって、遷移金属MがC

13-8

13-8

13-9

13-9

oの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0048】実施例2

実施例2に係わる $\text{Li}_{0.83}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、 $[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}]$ と記載でき、一般的ブ

ロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ におい

て、 $x=1/6$ 、 $y=1/2$ であって、遷移金属MがCoの例である。これを正極として、負極には炭素含有量95.5%の異羽化学製ハードカーボンを用い、全不可逆容量が0.44mAhの負極からなるリチウムイオン二次電池を作成した。

【0049】実施例3

実施例3に係わる $\text{Li}_{0.967}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[\text{Li}_{79/80}\text{O}] [\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}]$ と記載でき、一

般的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ に

おいて、 $x=1/30$ 、 $y=1/2$ であって、遷移金属MがCoの例である。これを正極として、負極に炭素含有量83.5%の備長炭ハードカーボンを用い、全不可逆容量が1.18mAhの負極からなるリチウムイオン二次電池を作成した。

【0050】実施例4

実施例3と同様の材料を正極として、負極には炭素含有量83.5%の備長炭ハードカーボンを用い、全不可逆容量が0.94mAhの負極からなるリチウムイオン二次電池を作成した。

【0051】実施例5

実施例5に係わる $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[\text{Li}_{3/4}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Co}_{1/4}\text{O}]$ と記載でき、一般

的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ にお

いて、 $x=1/4$ 、 $y=1/4$ であって、遷移金属MがCoの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0052】実施例6

実施例6に係わる $\text{Li}_{0.83}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}]$ と記載でき、一般

的ブロック構造式 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}] [\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}]$ にお

いて、 $x=1/6$ 、 $y=1/4$ であって、遷移金属MがNiの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0053】実施例7

実施例7に係わる $\text{Li}_{0.83}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[\text{Li}_{5/6}\text{O}] [\text{Mn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}]$ と記載でき、一般

的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$ において、 $x = 1/6$ 、 $y = 1/3$ であって、遷移金属 M が Fe の例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が 0.002mAh のカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0054】実施例8

実施例8に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Al_{0.25}O_{2.6}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Al_{1/4}O]$ と記載でき、一般

的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$ にお

いて、 $x = 1/6$ 、 $y = 1/4$ であって、遷移金属 M が Al の例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が 0.002mAh のカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0055】実施例9

実施例9に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Cr_{0.25}O_{2.6}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Cr_{1/4}O]$ と記載でき、一般

的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$ にお

いて、 $x = 1/6$ 、 $y = 1/4$ であって、遷移金属 M が Cr の例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が 0.002mAh のカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0056】実施例10

実施例10に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Ga_{0.25}O_{2.6}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用い

ると、 $[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Ga_{1/4}O]$ と記載で

き、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_y$

$O]$ において、 $x = 1/6$ 、 $y = 1/4$ であって、遷移金属 M が Ga の例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が 0.002mAh のカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0057】実施例11

実施例11に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}In_{0.25}O_{2.6}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用い

ると、 $[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}In_{1/4}O]$ と記載で

き、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_y$

$O]$ において、 $x = 1/6$ 、 $y = 1/4$ であって、遷移金属 M が In の例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が 0.002mAh のカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0058】実施例12

実施例12に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Zn_{0.25}O_{2.6}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用い

ると、 $[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Zn_{1/4}O]$ と記載で

き、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_y$

$O]$ において、 $x = 1/6$ 、 $y = 1/4$ であって、遷移金属 M が Zn の例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が 0.002mAh のカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0059】実施例13

実施例13に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}V_{0.25}O_{2-\delta}$ は、

酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、

$[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}V_{1/4}O]$ と記載でき、一般的

ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$ におい

て、 $x=1/6$ 、 $y=1/4$ あって、遷移金属MがVの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0060】実施例14

実施例14に係わる $Li_{0.75}Mn_{0.875}Fe_{0.125}O_{2-\delta}$

は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用いると、 $[Li_{3/4}O][Mn_{7/8}Fe_{1/8}O]$ と記載でき、

一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$

において、 $x=1/4$ 、 $y=1/8$ あって、遷移金属MがFeの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0061】実施例15

実施例15に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Nb_{0.25}O_{2-\delta}$

$2-\delta$ は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用い

ると、 $[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Nb_{1/4}O]$ と記載で

き、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$

において、 $x=1/6$ 、 $y=1/4$ あって、遷移金

属Mは、Nbである。

【0062】実施例16

実施例16に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Ti_{0.25}O_{2-\delta}$

$2-\delta$ は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用い

ると、 $[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Ti_{1/4}O]$ と記載で

き、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$

において、 $x=1/6$ 、 $y=1/4$ あって、遷移金属MがTiの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0063】実施例17

実施例17に係わる $Li_{0.83}Mn_{0.75}Ti_{0.25}O_{2-\delta}$

$2-\delta$ は、酸素欠損を考慮しないブロック構造記述を用い

ると、 $[Li_{5/6}O][Mn_{3/4}Ti_{1/4}O]$ と記載で

き、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$

において、 $x=1/6$ 、 $y=1/4$ あって、遷移金属MがTiの例である。これを正極として、負極には全不可逆容量が0.002mAhのカーボン負極を用いてリチウムイオン二次電池を作成した。

【0064】比較例

比較例1に係わる $Li_{1.0}Mn_{1.0}O_{2-\delta}$ は、酸素欠損を

考慮しないブロック構造記述を用いると、 $[LiO]$

$[MnO]$ と記載でき、一般的ブロック構造式 $[Li_{1-x}O][Mn_{1-y}M_yO]$ において、 $x=0$ 、 $y=0$ の

例である。これを正極として、負極にリチウム金属板を用いた。

実施例	用いた遷移金属化合物	正極材料組成	X	Y	重量全容量			重量全容量			全不可逆容量	イオン交換容量	全容量
					(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)			
実施例1	硫酸コバルト (II)	$Li_{0.67}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{2-\delta}$	0.033	0.5	151.8	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	3.00	3.00	
実施例2	硫酸コバルト (II)	$Li_{0.83}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{2-\delta}$	0.17	0.5	152.24	6.23	4.10	0.44	1.5	2.0	3.30	3.30	
実施例3	硫酸コバルト (II)	$Li_{0.987}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{2-\delta}$	0.033	0.5	152.6	6.23	2.71	1.18	1.3	4.5	0.910	3.50	
実施例4	硫酸コバルト (II)	$Li_{0.987}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{2-\delta}$	0.033	0.5	152.6	6.23	2.8	0.94	1.1	3.6	0.350	3.30	
実施例5	硫酸コバルト (II)	$Li_{0.75}Mn_{0.75}Co_{0.25}O_{2-\delta}$	0.25	0.25	152	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	3.30	3.30	
実施例6	硫酸ニッケル (II)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Ni_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	3.25	3.25	
実施例7	硫酸鉄 (II)	$Li_{0.83}Mn_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-\delta}$	0.17	0.33	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	2.45	3.10	
実施例8	硫酸アルミニウム (III)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Al_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	3.10	3.10	
実施例9	硫酸クロム (III)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Cr_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	3.50	3.50	
実施例10	硫酸ガリウム (III)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Ga_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	1.20	1.10	
実施例11	水酸化インジウム (III)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}In_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	1.10	1.10	
実施例12	水酸化ジルコニウム (IV)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	95	95	
実施例13	水酸化バナジウム (III)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}V_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	1.30	1.30	
実施例14	酸化銀 (I)	$Li_{0.75}Mn_{0.875}Ag_{0.125}O_{2-\delta}$	0.25	0.125	152	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	2.20	2.20	
実施例15	酸化ニオブ (II)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Nb_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	1.90	1.90	
実施例16	酸化タンタル (V)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Ta_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	1.80	1.80	
実施例17	酸化チタン (IV)	$Li_{0.83}Mn_{0.75}Ti_{0.25}O_{2-\delta}$	0.17	0.25	152.24	6.22	3.60	0.02	1.1	0.1	2.50	2.50	
比較例1	LiMnO ₂	LiMnO ₂	0	0	152.7	10	-	-	3.1	-	1.0	1.0	

表1に示した結果から明らかなように、全不可逆容量を

有しないリチウム金属板を負極に用いた比較例において

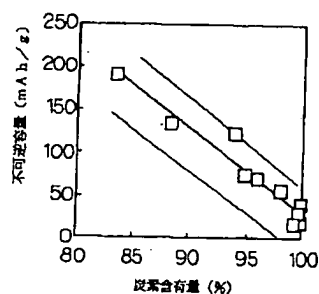
は、10サイクル程度の耐久性しか示さないのに対し、
負極材料として正極材全容量の0.1～45%に相当する
全不可逆容量を有するカーボン材料を用いると共に、
一般式が $Li_{1-x}Mn_{1-y}M_yO_2$ で表され、xおよび
yが0.03より大きく0.5以下の有理数であり、M
がCo、Ni、Fe、Al、Cr、Ga、In、Zr、
V、Nb、Ta、Tiなどであるリチウム欠損マンガン
層状複合酸化物からなる正極材料を用いた各実施例にお

いては、前記比較例のほぼ10倍から35倍程度のサイ
クル耐久性を示すことが判明し、EV、HEV用電池と
して適した長寿命性能を備えていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウムイオン電池の負極として用いるカーボ
ン材料の炭素含有率と不可逆容量の関係を示すグラフで
ある。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宗 像 文 男

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 4G04B AA04 AC06 AD06

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL03
AL06 AM03 AM04 AM05 AM07
DJ16 HJ01 HJ02
5H050 AA05 AA07 BA17 CA09 CB01
CB03 CB07 EA10 EA24 FA17
HA01 HA02